Über Farbstoffe aus Furfurol und einige ungesättigte 1,5-Dicarbonylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 22. Mai 1907

von

Ludwig Beck

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Über Farbstoffe aus Furfurol und einige ungesättigte 1,5-Dicarbonylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 22. Mai 1907

von

Ludwig Beck

aus München.

ACAD. LUDD. HAT. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. W. Dieckmann, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung. Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil 20

I. Farbstoffe aus Furfurol:

1. Oxyglutakonaldehyddianilid-Chlorhydrat . . . 22
2. α-Oxyglutakonaldehyd-di-p-Chloranilid-Chlorhydrat . . 23
3. Phenyl-β-oxypyridiniumchlorid 24
4. p-Chlorphenyl-β-oxypyridiniumchlorid . . . 25

II. Ungesättigte 1,5-Dikarbonylverbindungen:

1. Chlor (-2-) hexadien (-2,4-) on (-5-) disäure-Diäthylester (1,6) . 27
2. α-Chlorpropenyl-Phenylketon 28
3. 2,4-Diphenylbutanon (-4-) 29
4. γ-Oxalyl-α-Chlorkrotonsäurephenylketon . . . 29
5. 5-Methyl-3-Phenylpyrazol 31
6. Tribenzoyl (-1,3,3-) phenyl (-2-) propan (-1) . . . 31
7. Triphenyl (2,4,6)-Benzoyl-5-Pyridin 33

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0165

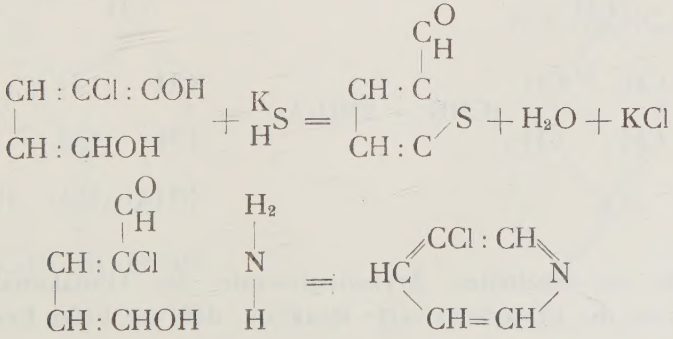
Theoretischer Teil.

Vor einiger Zeit ist von Dieckmann (Ber. 35, 3205) der Beweis erbracht worden, dafs der aus den Spaltungsprodukten des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung von Hantzsch (Ber. 22, 1262) gewonnene und von demselben als 3-Chlor-1,2-Diketopentamethylen angesprochene Körper $C_5H_5ClO_2$ nicht diese Konstitution besitzt.

Vielmehr wurde der Körper auf Grund der von Hantzsch für das vermeintliche 3-Chlor-1,2-Diketopentamethylen aufgefundenen Reaktionen von Dieckmann als α-Chlorglutakonaldehyd von der Konstitution

$$HO . HC : CH . CH : CCl . CHO.$$

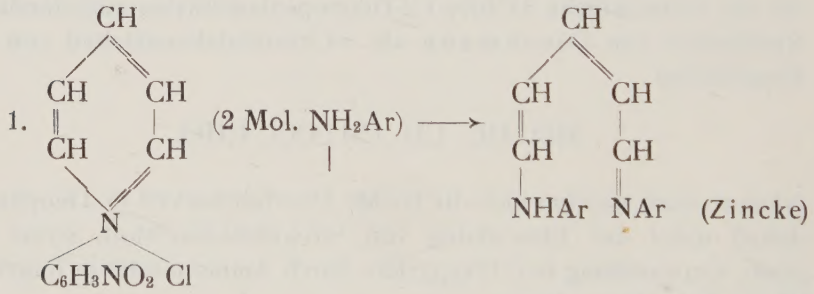
erkannt, nach welcher sich die leichte Überführbarkeit in Thiophenaldehyd unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, sowie die glatte Umwandlung in β-Oxypyridin durch Ammonacetat in folgender Weise formulieren lassen.



Versuche, die Konstitution des α-Chlorglutakonaldehyds durch dessen synthetischen Aufbau aus Chlormalonaldehyd und Acetaldehyd direkt zu beweisen, haben infolge der geringen Kondensationsfähigkeit des Chlormalonaldehyds bisher nicht zum Ziele geführt (Ber. 37, 4638); es ist hingegen möglich gewesen, einen Beweis für die Konstitution des „Chlordiketopentamethylens" auf Grund seiner Analogie mit verwandten Körpern zu erbringen, nachdem solche fast gleichzeitig von Zincke und W. König in Gestalt wichtiger Derivate des freien Glutakonaldehyds kennen gelehrt worden sind.

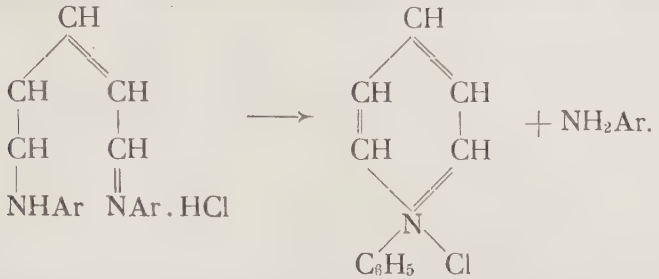
HOHCH : CH . CH : CH . COH.

Diese Forscher haben gezeigt, dafs denjenigen Farbstoffen, welche sie durch Spaltung des Pyridins auf verschiedene Weise erhalten haben, indem Zincke Salzsäure und Arylamin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid (Ann. 330, 361, 367; 333, 309) einwirken liefs, während König Pyridin mittels Arylamin und Bromcyan aufgespalten hat, die Konstitution von Dianiliden des in freiem Zustande nicht existenzfähigen Glutakonaldehyds bzw. deren Salzen zukommt (König, J. p. Ch. 69, 1 ff.):

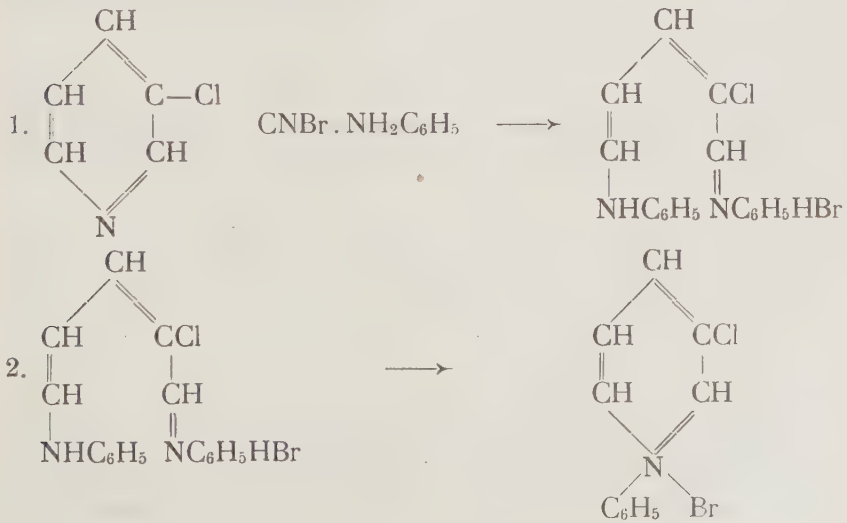


Die so erhaltenen Arylaminderivate des Glutakonaldehyds zeigen nun die bemerkenswerte Reaktion, dafs sie beim Erwärmen

ihrer alkoholischen Lösungen mit Salzsäure leicht und glatt unter Abspaltung eines Moleküls Amin in Arylpyridiniumchloride übergeführt werden. Auch andere Säuren bewirken diese Umlagerung.



Man hat somit drei wichtige Kriterien, welche für die Erkennung eines zur Glutakonaldehydklasse gehörigen Dianilids gute Dienste zu leisten vermögen, erstens den Farbstoffcharakter, zweitens seine Überführbarkeit in Phenylpyridiniumsalze und drittens seine Entstehungsweise aus Pyridin. An der Hand dieser Kriterien hat nun Dieckmann (Ber. 38, 1653) auch das von Ince (Ber. 23, 1478) aus dem Hantzschschen Chlordiketopentamethylen gewonnene Dianilid, das einen intensiven Farbstoff repräsentiert, untersucht und gefunden (etwa gleichzeitig mit Zincke [Ann. 339, 194]), daſs es einerseits aus β-Chlorpyridin, Bromcyan und Anilin entsteht, andererseits durch Kochen mit Salzsäure in Phenyl-β-Chlorpyridiniumchlorid umgewandelt wird, somit also das salzsaure Dianilid des α-Cl-Glutakonaldehyds repräsentiert.

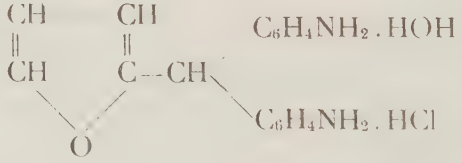


Der nunmehr ohne jeden Zweifel mit dem Hantzschschen Chlordiketopentamethylen identische α-Chlorglutakonaldehyd steht nun formell wie strukturell in sehr naher Beziehung zum Furfurol:

Die Betrachtung der Formeln beider lehrt, dafs man vom α-Chlorglutakonaldehyd durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ringschlufs leicht zum Furfurol gelangen könnte, ebenso wie aus letzterem durch Spaltung des Furanringes unter Addition von Chlorwasserstoff der α-Chlorglutakonaldehyd resultieren könnte.

Diese Übergänge vom α-Chlorglutakonaldehyd in Furfurol haben sich nun bisher noch nicht experimentell verwirklichen lassen, es wurde indes durch diesbezügliche Überlegungen meine Aufmerksamkeit auf die eigenartige und bemerkenswerte, zum Nachweis des Furfurols schon seit langem benutzte Eigenschaft des letzteren, bei Gegenwart von Säure (insbesondere Salzsäure) und aromatischen Aminen intensiv rote Farbstoffe zu bilden, gelenkt, indem ich vermutete, dafs die letzteren eventuell unter vorhergegangener Aufspaltung des Furanringes gebildet würden.

Diese zuerst von Stenhouse (Ann. 156, 199) in Form ihrer Chlorhydrate dargestellten Farbstoffe hat zwar schon H. Schiff (Ann. 201, 355; 239, 349) einer näheren Untersuchung unterzogen, im Verlauf derer er zu der Ansicht gelangte, dafs dieselben als Analoga der Triphenylmethanfarbstoffe aufzufassen seien. Dementsprechend formulierte er sie als Furyl-Diphenylmethanderivate wie folgt:



indem er sich auf die zwischen Benzaldehyd und Furfurol bestehende grofse Ähnlichkeit in bezug auf die Funktionen der beiderseitigen Carbonylgruppen verliefs und somit dem Zustandekommen der

Furfurolfarbstoffe den gleichen Reaktionsmechanismus zugrunde legte, dem auch die Triphenylmethanfarbstoffe ihre Bildung aus Benzaldehyd verdanken. Zweifel an der Richtigkeit der Schiffschen Auffassung sind vor Beginn meiner Arbeit nicht laut geworden, obschon der Vergleich mit dem Benzaldehyd schon aus diesem Grunde einseitig ist, weil der genannte Autor in keiner Weise auf die Reaktionsbedingungen eingeht, die doch unbedingt in gebührender Weise berücksichtigt werden müssen. Geschieht dies aber, so findet man, dafs unter den zu Furfurolfarbstoffbildungen führenden Bedingungen bei Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf aromatische Aldehyde keine Triphenylmethanderivate, sondern nach Dimroth und Zöpperitz (Ber. 35, 984) lediglich farblose additionelle Verbindungen entstehen,

$$\mathrm{Ar.COH} + \mathrm{H_2NAr'} \longrightarrow \mathrm{Ar.C}\overset{\mathrm{(OH)}}{\underset{\mathrm{H}}{}}\mathrm{NHAr'}$$

welche leicht unter Wasserabspaltung in Schiffsche Basen übergehen

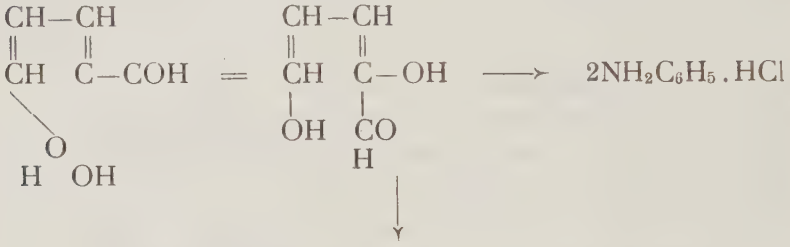
$$\mathrm{Ar.CH{=}N.Ar'}.$$

Liefse sich dieser Unterschied auch allenfalls noch auf eine gröfsere Reaktions- bzw. Kondensationsfähigkeit der Aldehydgruppe des Furfurols zurückführen, so blieb es noch immer auffallend und im Widerspruch mit der Schiffschen Interpretation, dafs tertiäre Amin, wie z. B. Dimethylanilin unter den gleichen Bedingungen, unter denen mit primären Aminen die bekannten Farbstoffe entstehen, auf Furfurol ohne Wirkung bleiben, während gerade die aromatischen Aldehyde sich mit tertiären Aminen besonders leicht vereinigen (zu Malachitgrünbasen).

Anmerkung. Es sei hier erwähnt, dafs zwar auch Dimethylanilin auf Furfurol einwirkt, aber nur unter Anwendung starker Kondensationsmittel. Das Produkt besitzt keinen nennenswerten Farbstoffcharakter und entspricht strukturell dem Malachitgrün (O. Fischer, Ann. 206, 146).

Auf Grund dieser Einwände erscheint die Schiffsche Auffassung als unhaltbar, weshalb ich nach einer besseren Erklärung für die Furfurolfarbstoffbildung gesucht habe und auf Grund der eingangs erwähnten Arbeiten Zinckes, Königs und Dieckmanns auch gefunden zu haben glaube.

Nach meiner Ansicht entstehen dieselben, indem zuerst durch die Einwirkung der Säure, welche bei der Reaktion unbedingt zugegen sein muſs, der Furankern hydrolytisch aufgespalten wird und der daraus resultierende α-Oxyglutakonaldehyd sich sofort mit zwei Molekülen des vorhandenen Arylamins zu Basen verbindet, deren Salze die bekannten Farbstoffe sind.



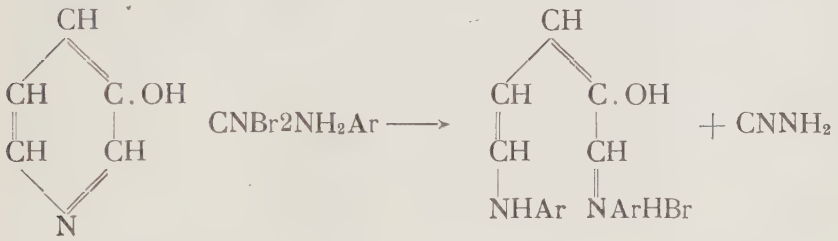
$$NHAr'.CH{=}CH{-}CH{=}C(OH){-}CH{=}NAr'.HCl.$$

Nachdem bekanntermaſsen Furfurol und Arylamin allein keinen Farbstoff bilden; sondern ein solches nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säure entsteht, ist es zweifellos die letztere, welche, wenn sie gleich an Amin gebunden ist, eine Aufspaltung des Furfurols zu einem Dialdehyd obiger Konstitution herbeiführt. Da muſs es denn auffallen, weshalb ein solcher nicht entsteht, wenn man irgend eine Säure allein auf Furfurol einwirken läſst, weshalb überhaupt eine Aufspaltung des Furfurols in diesem Sinne nicht gelingt.

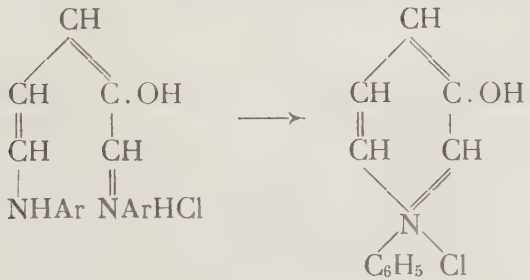
Die Erklärung hiefür ist in der Tatsache zu suchen, daſs eine eventuell entstehende fünfgliederige Kohlenstoffkette wiederum unter dem Einfluſs der Salzsäure den Furanring zurückbilden könnte, genau in der Weise, wie Pentosen durch Salzsäure in Furfurol übergeführt werden. Es würde sich also hier um eine leicht umkehrbare Reaktion handeln, zu welcher gerade der α-Oxyglutakonaldehyd befähigt sein dürfte, da er wohl ebensowenig wie der Glutakonaldehyd selbst, wie Zincke (Ann. 330, 365) bemerkt hat, beständig sein dürfte. Wenn aber, wie bei der Furfurolfarbstoffreaktion, gleichzeitig Anilin zugegen ist, so wird der entstehende α-Oxyglutakonaldehyd sofort in Form seiner Dianilide bzw. deren Salzen festgelegt und der Rückbildung in Furfurol entzogen.

Anmerkung. Es ist gelungen, das Monomethylfuran (Sylvan) durch Kochen mit absolut methylalkoholischer Salzsäure aufzuspalten zum Acetat des Lävulinaldehyds (C. Harries, Ber. 31, 41).

Indem es mir somit möglich gewesen ist, der bei der Reaktion unentbehrlichen Säure eine gebührende Rolle zugewiesen zu haben, während sich Schiff über den Zweck derselben überhaupt nicht ausgesprochen hat, dürfte die von mir aufgestellte Interpretation der Farbstoffreaktion schon aus diesem Grunde an Wert gewinnen. Es ist mir hingegen möglich, auch noch auf anderem Wege Beweise für die Richtigkeit meiner Auffassung zu erbringen. Denn wenn die Furfurolfarbstoffe wirklich Salze von Dianiliden des α-Oxyglutakonaldehyds repräsentieren, so steht zu erwarten, dafs sie, wie oben erwähnt, ein den Dianiliden des freien Glutakonaldehyds (Zincke, König) sowie des α-Chlorglutakonaldehyds (Zincke, Dieckmann) analoges Verhalten zeigen. Sie müfsten also wie diese einerseits gebildet werden aus β-Oxypyridin, Bromcyan und Anilin nach der Methode W. Königs.



Andererseits müfsten sie durch Kochen mit verdünnten Säuren z. B. Salzsäure überführbar sein in Phenyl-β-Oxypyridiniumsalze.



Mehrere in der einen wie in der anderen Richtung angestellten Versuche nahmen einen mit der Theorie vollkommen im Einklang stehenden Verlauf.

Nachdem ich somit die im Vorstehenden diskutierte Aufklärung der Furfurolfarbstoffe experimentell begründet hatte, brachte mir

eine Publikation von Th. Zincke und G. Mühlhausen (Ber. 38, 3824) zur Kenntnis, dafs dieselben gleichzeitig mit mir dasselbe Problem bearbeitet hatten und zu dem gleichen Resultat gelangt waren. Auf Wunsch der Genannten habe ich die weitere Bearbeitung dieses Gebietes, im Verlauf welcher ich auch den Thiophen- wie den Pyrrolaldehyd in bezug auf seine Spaltbarkeit zu untersuchen gedachte, abgebrochen und mich darauf beschränkt, die aus Furfurol entstehenden Farbstoffe mit den aus β-Oxypyridin gebildeten zu vergleichen und ihre Identität festzustellen.

Ich wandte mich darauf der Aufgabe zu, einige dem α-Chlorglutakonaldehyd strukturell verwandte Verbindungen darzustellen und zu prüfen, ob sich bei ihnen die Farbstoffbildung mit Arylaminen und eventuell auch die für ersteren charakteristische Überführbarkeit in Aldehyde vom Typus des Thiophenaldehyds wiederfinden liefse.

Zunächst nahm ich die Versuche zur Kondensation von Chlormalonaldehyd mit Aldehyden, und Ketonen, welche bereits von Platz (Diss. München 1905) in Angriff genommen worden waren, wieder auf, ohne jedoch zu einem positiven Ergebnis gelangen zu können. Auch der Brommalonaldehyd

$$HOHC:CBr.COH$$

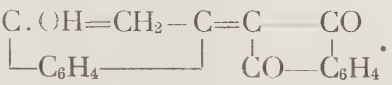
zeigte sich solcher Kondensationen nicht fähig. Bezüglich des letzteren möchte ich erwähnen, dafs das von Dieckmann und Platz (Ber. 37, 4642, 4645) für den Chlormalonaldehyd ausgearbeitete Verfahren (aus Mukochlorsäure) bei seiner Anwendung auf Mukobromsäure nur sehr unbefriedigende Ausbeuten an Brommalonaldehyd geben.

Da endlich auch der Nitromalonaldehyd keine Neigung zeigte, sich mit Aldehyden zu kondensieren, was eigentlich sehr auffallend ist, nachdem ich aus demselben mit Ketonen, z. B. Acetophenon, gut aussehende Kondensationsprodukte in Form ihrer Natriumsalze gewinnen konnte, mufste ich mich darauf beschränken, einige entferntere Analoga des Glutakonaldehyds, welche beide Carbonyle zwar in gleicher Stellung, jedoch nicht als Aldehyd-, sondern als Keton- oder Säuregruppen, enthielten, darzustellen und zu untersuchen. Es war nämlich bei solchen Verbindungen, keineswegs ausgeschlossen, dafs bei ihnen die obengenannten charakteristischen Reaktionen noch anzutreffen wären. Denn es fehlt nicht an Beispielen hiefür. So gibt das von Liebermann (Ber. 30, 3137, 3140)

beschriebene Anhydro-bis-diketohydrinden mit 1 Mol. Arylamin Farbstoffe, obgleich es nur zufolge der in ihm vorkommenden Kette

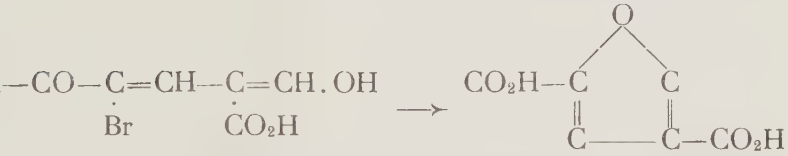
$$-OH.C=CH_4-C=C-CO,$$

an den Glutakonaldehyd erinnert,



Obgleich ferner die Bromisodehydracetsäure (Ber. 26, 747) sowie die Bromkumalinsäure (Ber. 34, 1993) mit dem Glutakonaldehyd nur die Ähnlichkeit zeigen, dafs sie Derivate ungesättigter fünfgliederiger Ketonsäuren sind, sind sie gleichwohl einer Überführung in Derivate des Furans fähig, wie Feist (loc. cit.) gezeigt hat.

Bromisodehytracetsäure — Dimethylfurankarbonsäure



Hydrat der Bromkumalinsäure. — Furandikarbonsäure.

Um zu prüfen, ob sich derartige Reaktionsfähigkeit bei Verbindungen von einer dem α-Chlorglutakonaldehyd analogen Struktur wiederfinden würde, führte ich die Kondensation von Oxalester mit α-Chlorkrotonsäureester durch und gelangte so zum γ-Oxalyl-α-Chlorkrotonsäureester (2-Chlorhexadien-(2,4)-ol-(5-)disäurediäthylester).

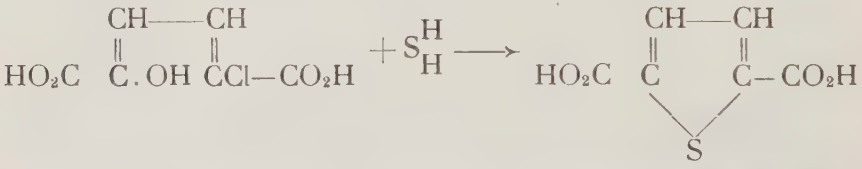
$$C_2H_5OCO-COOC_2H_5 + CH_3-CH=CCl-COOC_2H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_2H_5OOC.C(OH):CH-CH:CCl-COOC_2H_5.$$

Dieser Ester und die aus ihm durch Verseifung mit Alkali resultierende Säure, die nach Bildung und Verhalten der von Lapworth (Soc. 79, 1276) gewonnenen chlorfreien γ-Oxalylkrotonsäure resp. deren Ester völlig entsprechen, stehen strukturell, speziell in Bezug auf die Stellung und Bindung des Chlors und Carboxyls, in naher Beziehung zum α-Chlorglutakonaldehyd.

Trotzdem war der im Sinne der Formeln:



möglich erscheinende Übergang in 2,5-Thiophendikarbonsäure wider Erwarten nicht möglich.

In der Hoffnung, durch Ersatz derjenigen Carboxylgruppe, welche zu dem das Chlor tragenden Kohlenstoffatom in α-Stellung sich befindet, durch die Benzoylgruppe zu einem dem α-Chlorglutakonaldehyd konstitutiv noch näher stehenden Körper zu gelangen und bei diesem den Theophenringschluſs wiederzufinden, habe ich nun das α-Chlorpropenylphenylketon, welches sich nach der Friedel-Craftsschen Methode aus α-Chlorkrotonsäurechlorid und Benzol in recht guter Ausbeute gewinnen ließs

$$CH_3-CH=CCl-COCl + C_6H_5 = \longrightarrow CH_3-CH=CCl-CO=C_6H_5 + HCl,$$

mit Oxalester zu γ-Oxalyl-α-Chlorkrotonsäurephenylketon kondensiert,

$$C_2H_5OOC-CO.OC_2H_5 + CH_3-CH=CCl-CO.C_6H_5 = \longrightarrow C_2H_5OOC-CO-CH_2-CH=CCl-CO.C_6H_5 + C_2H_5OH$$

$$\downarrow$$

$$C_2H_5O.CO.COH:CH.CH:CCl-CO-C_6H_5,$$

aber auch bei diesem Ester und der aus ihm durch Verseifung mit Alkali erhältlichen Säure einen Thiophenringschluſs nicht erreichen können.

Anmerkung 1. Bei einem orientierenden Vorversuch ließs ich ein Molekül Krotonsäurechlorid auf zwei Moleküle Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und erhielt statt des erwarteten Propenylphenylketons

$$CH_3-CH:CH-CO.C_6H_4$$

in reichlicher Menge ein um C_6H_6 reicheres Keton, welches sich als identisch erwies mit dem von Gräbe beschriebenen (Ber. 7, 1625) 2,4-Diphenylbutanon-4. Dieser Körper kann hier nur entstanden sein durch Anlagerung eines Moleküls Benzol an die Kohlenstoffdoppelbindung

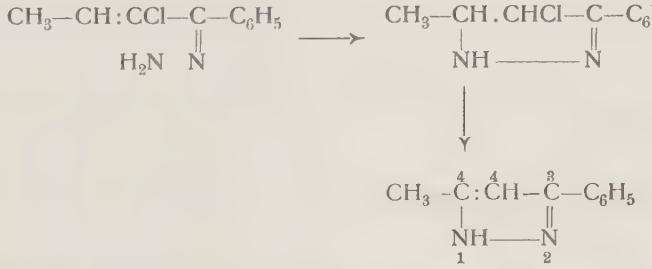
$$CH_3.CH(C_6H_5)-CH(H)-CO.C_6H_5$$

des primär gebildeten Propenylphenylketons; eine bemerkenswerte Reaktion, die meines Wissens nur einmal beobachtet worden ist, nämlich gelegentlich der Einwirkung von Benzol auf Vinylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei u. a. α-Diphenyläthan gebildet wird (Anschütz, Ann. 235, 331). Offenbar wird auch hier Benzol an das primär entstehende Vinylbenzol addiert

$$C_2H_3Br + C_3H_5=HBr + CH_2=CH.C_6H_5=CH_3-CH(C_6H_5)_2$$

Übrigens ist es zur Darstellung des Propenylphenylketons keineswegs erforderlich zwei Moleküle Benzol anzuwenden, da ein Molekül genügt. Dieses scheint vollkommen zur Ketonbildung verwendet zu werden, denn unter diesen Verhältnissen resultiert kein um C_6H_6 reicheres Keton, wie ich beim α-Chlorkrotonsäurechlorid und ein Molekül Benzol gefunden habe.

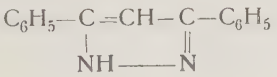
Anmerkung 2. Das α-Chlorkrotonsäurephenylketon reagiert mit Hydrazin glatt unter Bildung eines 5-Methyl-3-Phenylpyrazols, das sich mit dem aus Benzoylaceton und Hydrazin entstehenden, von Sjollema (Ann. 279, 248) beschriebenen Methylphenylpyrazol als identisch erweist. Der zu seiner Bildung führende Reaktionsmechanismus ist dahin zu deuten, dafs das nach Analogie mit anderen α-ungesättigten Ketonen zunächst entstehende 5-Methyl-3-Phenyl-4-Chlorpyrazolin unter Abspaltung von HCl in das entsprechende Pyrazol übergeht.



Ganz analog ist die Einwirkung von Hydrazin auf Monobrombenzalacetophenon, dem in Gegensatz zu der Annahme J. Wislicenus (Ann. 308, 227), wie Kohler (C. 1905 I 523) nachgewiesen hat und wie auch auf Grund seiner Bildung aus Benzalacetophenondibromid vorauszusehen ist, die Formel eines α-Brombenzalacetophenons

$$C_6H_5-CH:CBr.CO.C_6H_5$$

zukommt. Hiebei entsteht 3,5-Diphenylpyrazol



Eine Kondensation von α-Chlorpropenylphenylketon mit Benzoesäureester, die zu einer dem α-Chlorglutakonaldehyd konstitutiv noch näher stehenden ungesättigten 1,5-Dikarbonylverbindung, dem 1,5-Diphenyl-2-Chlorpenten(-2-)dion(1,5)

$$C_6H_5 . CO - CH_2 - CH : CCl . CO . C_6H_5$$

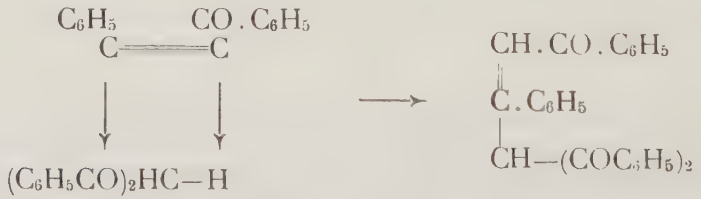
hätte führen sollen, gelang trotz verschiedener Variationen der Versuchsbedingungen nicht, was wohl auf die Empfindlichkeit des Ketons gegen Natriumäthylat zurückzuführen ist.

Da auch auf anderem Wege, z. B. aus Glutakonsäuredichlorid und Benzol, die Gewinnung dieses Diketons und ebenso des ihm zugrunde liegenden chlorfreien Diketons

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH : CH . CO . C_6H_5$$

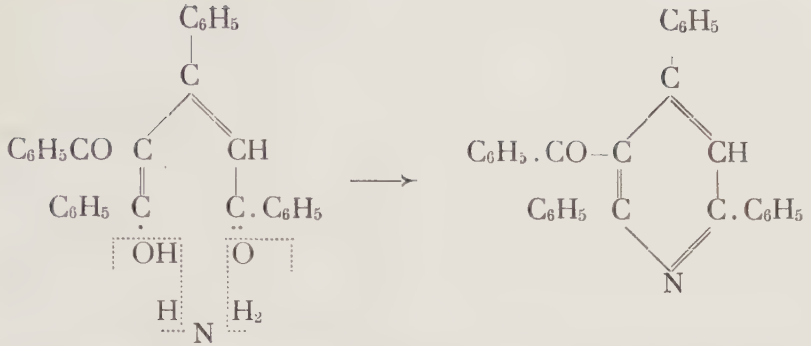
nach orientierenden Versuchen gröfsere experimentelle und präparative Schwierigkeiten zu bieten schien, versuchte ich schliefslich zu einem diesem analogen Diketon auf einem Umwege zu gelangen.

Ich liefs Dibenzoylmethan in Gegenwart von Natriumäthylat auf Benzoylphenylacetylen einwirken — eine Operation, welche sehr ähnlich ist der von Ruhemann (Soc. 75, 248—250) ausgeführten Addition von 1,3-Diketonen bzw. β-Ketonsäuren an Phenylpropiolsäureester — und gewann so in recht guter Ausbeute das durch Addition entstehende Triketon:



Benzoylphenylacetylen + Dibenzoylmethan. 1,1,3-Tribenzoyl-2-phenylpropan (2).

Dieses Triketon zeigt deutlich saure Eigenschaften und bildet intensiv rotgefärbte Alkalisalze. Durch Behandeln mit Ammonacetat wird es in 3-Benzoyl-2,4,6-triphenylpyridin übergeführt.



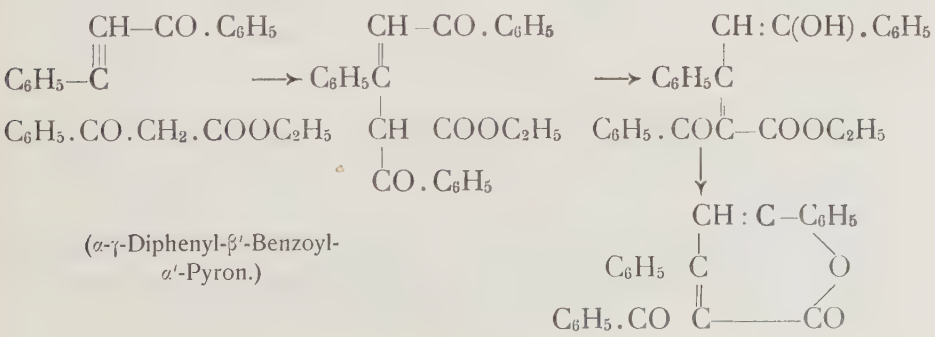
(Analoger Umwandelbarkeit in Pyridinderivate sind auch die Ruhemannschen Additionsprodukte fähig.)

Bei Einwirkung von Arylaminen in Gegenwart von Eisessig tritt Farbstoffbildung nicht ein. Versuche durch Abspaltung einer Benzoylgruppe zum Diketon 1,3,5-Triphenylpentandion(-1,5-)

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$$

einem nahen Analogon des Glutakonaldehyds, zu gelangen, führten bisher nicht zum Ziel, obgleich die Abspaltung von Benzoësäure durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 120° im Rohr, oder mit verdünnter Salzsäure auf 140° im Rohr gelang, freilich ohne dafs das andere Spaltungsprodukt isolierbar gewesen wäre.

Einmal im Besitze von Benzoylphenylacetylen habe ich dann noch die Addition von Benzoylessigester an dieses ausgeführt und dabei — wie nach den früher von Ruhemann (Soc. 75, 248—250) bei der Addition von β-Ketonsäureestern an Phenylpropiolester gemachten Beobachtungen zu erwarten war — an Stelle des Additionsproduktes das aus ihm durch Abspaltung von 1 Mol. Alkohol resultierende α-Pyronderivat erhalten.



(α-γ-Diphenyl-β'-Benzoyl-α'-Pyron.)

Experimenteller Teil.

I. Farbstoffe aus Furfurol.

Die im kristallisierten Zustande blau bis rötlichblau aussehenden Farbstoffe, deren Lösung intensiv dunkelrot gefärbt ist, entstehen sowohl aus Furfurol wie aus β-Oxypyridin. Die auf die eine wie auf die andere Weise dargestellten Farbstoffe sind vollkommen identisch, was durch Analyse und Mischprobe konstatiert worden ist. Zur Darstellung aus Furfurol löst man 1 Mol. dieses Aldehyds in Alkohol, erwärmt die Lösung und fügt eine gleichfalls erwärmte Lösung von 1 Mol. Arylamin und 1 Mol. Arylaminsalz hinzu, worauf sich der Farbstoff als Salz der mit dem Arylamin zugesetzten Säure in fast theoretischer Ausbeute binnen weniger Minuten ausscheidet.

Zur Darstellung aus β-Oxypyridin löst man 1 Mol. dieser Verbindung zusammen mit 2 Mol. Arylaminbase in Äther unter geringem Zusatz von Alkohol und fügt zu dieser Lösung eine ätherische Lösung von 1 Molekül Bromcyan unter starker Kühlung hinzu. Die Ausscheidung des Farbstoffes erfolgt nicht sofort, sondern erst bei längerem Stehen, wird aber gefördert durch Zusatz von Alkohol und Reiben der Gefäfswand mit dem Glasstabe. Man erhält so die Farbstoffe in Form ihrer Bromhydrate.

Die Farbstoffe lassen sich aus absolutem Alkohol oder Methylalkohol umkristallisieren, doch ist diese Operation stets mit sehr grofsen Verlusten verbunden, da beim Erhitzen der alkoholischen Lösung die Farbstoffe stets Zersetzung erleiden. Längeres Erwärmen mufs also unter allen Umständen vermieden werden. Die freien Basen lassen sich in kristallisiertem Zustande nicht erhalten.

Die auf diese Weise zum Zweck der Analyse gereinigten Farbstoffe halten hartnäckig Wasser und Alkohol zurück, welche selbst nach tagelangem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure nicht vollständig entweichen. Eine gewisse Menge Wassers bleibt stets zurück und in einigen Fällen hat sich ergeben, dafs dieselben in einem molekularen Verhältnis mit dem Farbstoff steht, somit als Kristallwasser zu figurieren scheint. Diese Wassermenge entweicht erst nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei 50—60°. Ich bediente mich mit grofsem Erfolge des von Franz Henle empfohlenen Trockenapparates, der in dessen Dissertation (München 1902) beschrieben ist, wobei ich die Substanz im Chloroformdampfbad Sdp. 61° trocknete. (Höhere Temperatur vertragen die Farbstoffe nicht.) Die so getrockneten Farbstoffe sind ungemein hygroskopisch, so dafs sie nur unter den weitgehendsten Vorsichtsmafsregeln auf die Wage gebracht werden dürfen.

Die Farbstoffe sind unlöslich in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Ihre bemerkenswerteste Reaktion ist ihre Überführbarkeit in Aryl-β-oxypyridiniumsalze. Zur Darstellung der letzteren habe ich den Farbstoff in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure so lange am Rückflufskühler gekocht, bis die tiefrote Färbung der Lösung verschwunden war und einer schmutzigbraunen Platz gemacht hat.

Nachdem der Alkohol abdestilliert und der braune Rückstand in Wasser aufgenommen worden ist, wird die von einigen harzigen Beimengungen filtrierte Lösung mit Tierkohle entfärbt. Aus der nunmehr schwach gelblichen Lösung wird das Phenylpyridiniumchlorid durch Ferrocyankalium oder Quecksilberchlorid ausgefällt, um es vom gleichzeitig gebildeten Arylaminchlorhydrat zu trennen. Die Niederschläge werden auf ein Filter gebracht und, da sie beide sowohl das Ferrocyanid sowie das Quecksilberchloriddoppelsalz in Wasser merklich löslich sind, mit konzentrierten Lösungen der betr. Fällungsmittel nachgewaschen, bis alles anhaftende salzsaure Arylamin entfernt ist. Zum Schlufs wird mit wenig Wasser nachgewaschen. Die Isolierung des salzsauren Phenylpyridiniumsalzes erfolgt aus dem Ferrocyanid, indem man dieses in Wasser aufschlämmt und mit Kupferchloridlösung zerlegt, vom Ferrocyankupfer abfiltriert, das Filtrat vom überschüssigen Kupfer mittels Schwefelwasserstoff befreit, vom gebildeten Schwefelkupfer abfiltriert und das Filtrat einengt. Beim Erkalten scheidet sich das Arylpyridiniumchlorid in

langen farblosen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge läfst sich durch Abdunstenlassen im Vakuum der Rest gewinnen.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz zerlegt man ebenfalls durch Schwefelwasserstoff und gewinnt in gleicher Weise aus der vom Quecksilbersulfid abfiltrierten Lösung das Arylpyridiniumchlorid.

Diese Salze lassen sich aus Alkohol und Wasser umkristallisieren und bilden gut kristallisierende Pikrate, sowie Platin und Golddoppelsalze.

Oxyglutakonaldehyddianilid-Chlorhydrat.

$NHC_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}COH{-}CHNC_6H_5$, HCl.

4,8 g Furfurol einerseits, sowie 4,2 g Anilin + 6,5 g Anilinchlorhydrat andererseits werden in je 40 ccm Alkohol gelöst, beide Lösungen etwas erwärmt und zusammengegossen. Das tiefrote Gemisch der Lösungen scheidet in wenigen Augenblicken den gebildeten Farbstoff in Form kleiner, prismatischer blauer Nadeln in solcher Menge ab, dafs das Ganze zu einem Brei gesteht. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus absolutem Alkohol um. Schmelzpunkt 180 ° (zers.).

Oxyglutakonaldehyddianilid-Bromhydrat.

$NHC_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}COH{-}CHNC_6H_5$, HBr.

1. Aus Furfurol wie oben: 4,8 g Furfurol werden 8,4 g Anilin, das zur Hälfte durch Bromwasserstoffsäure ins Bromhydrat verwandelt worden ist, in alkoholischer Lösung (je 40 ccm) in Reaktion gebracht. Sdp. 166 ° (aus Alk.)

2. Aus β-Oxypyridin: 1 g β-Oxypyridin und 2 g Anilin werden in 10 ccm Äther und etwas Alkohol gelöst und eine ätherische Lösung von 1 g Bromcyan unter Kühlung vorsichtig zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot und nach einiger Zeit scheidet sich der Farbstoff in blauen Nadeln ab. Die Kristallisation wird durch Reiben der Gefäfswand mit dem Glasstabe und durch Zugabe von etwas Alkohol gefördert. Umkristallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure. Schmp. 166 ° (zers.).

0,2470 g Sbst. verbrauchten nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 6,8 ccm $\frac{N}{10}$-Silberlösung.

$C_{17}H_{16}ON_2HBrH_2O$. Ber.: Br 22,06 %
Gef.: Br 21,85 %

α-Oxyglutakonaldehyd-di-p-Chloranilid-Chlorhydrat.

$ClC_6H_4NH.CH{=}CH{-}CH{=}C.OH{-}CHNC_6H_4Cl,\ HCl.$

4,8 g Furfurol werden in 40 ccm Alkohol gelöst und ein wenig erwärmt. Dann wird eine ebenfalls warme Lösung von 12,6 g P-Chloranilin in 40 ccm Alkohol, der die auf 6,3 g berechnete Menge Salzsäure zugefügt worden ist, hinzugegeben, der ausfallende Farbstoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen, schliefslich aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Nach tagelangem Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hält der Körper noch ein Molekül Wasser zurück, welches erst beim Erhitzen im Vakuum auf 50° langsam abgegeben wird. Gewichtsverlust 4,15%. Ber. für $1H_2O$: 4,65%. Der Schmelzpunkt des vollkommen trockenen Körpers liegt bei 164° (zers.).

0,2014 g Sbst.: 0,4064 g CO_2, 0,0799 g H_2O.
0,2130 g Sbst.: 15,3 ccm N (16°, 719 mm).
0,1908 g Sbst.: 0,1879 g AgCl (Carius).

$C_{17}H_{14}CN_2Cl_2HCl$. Ber.: C 55,20 H 4,09 Cl 28,36 N 7,60%
Gef.: C 55,03 H 4,44 Cl 28,25 N 7,89%

α-Oxyglutakonaldehyd-di-p-Chloranilidbromhydrat.

$ClC_6H_4NH.CH{=}CH{-}CH{=}C(OH){-}CHNC_6H_4Cl.HBr.$

1. Aus Furfurol: Genau wie oben, unter Anwendung von Bromwasserstoffsäure.

2. Aus β-Oxypyridin: Zu einer Lösung von 1 g β-Oxypridin plus 2,7 g p-Chloranilin in Äther (15 ccm) und etwas Alkohol wird eine ätherische Lösung von 1,1 g Bromcyan in 5 ccm Äther gegeben. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 60° liegt der Schmelzpunkt bei 164° zers.

0,4750 g Sbst.: 29 ccm N (14°, 726 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2Cl_2HBr$. Ber.: N 6,76% Gef.: N 6,84%

α-Oxyglutakonaldehyd-di-p-Toluididbromhydrat.

Die aus Furfurol-p-Toluidin und Bromwasserstoffsäure sowie aus β-Oxypyridin, p-Toluidin und Bromcyan gewonnenen Farbstoffe sind identisch, was durch Analyse und Mischprobe konstatiert worden ist. Schmelzpunkt 140°.

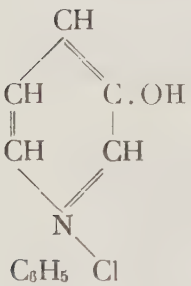
0,1978 g Sbst. (aus Furfurol) gaben 13 ccm N (14°, 726).
0,1500 g Sbst. (aus β-Oxypyridin) gaben 0,076 g AgBr (Carius).

$C_{19}H_{18}ON_2HBr$. Ber.: N 7,5 Br 25,23%
Gef.: N 7,3 Br 25,52%

Phenyl-β-oxypyridiniumchlorid.

5 g α-Oxyglutakonaldehyddianilidchlorhydrat werden mit 50 ccm Alkohol und 15 g reiner Salzsäure am Rückflufskühler gekocht und in der auf Seite 21 beschriebenen Weise behandelt. Phenyl-β-oxypyridiniumchlorid kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 60° den Schmelzpunkt 210° zeigen.

0,1818 g Sbst.: 0,4252 g CO_2, 0,0783 g H_2O.
0,1790 g Sbst.: 12,1 ccm N (25°, 713 mm).
0,2050 g Sbst.: 0,1404 g AgCl (Carius).



$C_{11}H_{10}ON.Cl$.
Ber.: C 63,59 H 4,85 N 6,76 Cl 17,09%
Gef.: C 63,75 H 4,82 N 7,05 Cl 16,92%

Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzin. Mit Pikrinsäure entsteht das aus viel siedendem Wasser in feinen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 218—221° (unter Zersetzung) kristallisierende Pikrat. Mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure entsteht das aus Wasser in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 199° kristallisierende Chloroplatinat, welches, nachdem es vakuumtrocken ist, 2 Moleküle Kristallwasser enthält, welche erst beim Trocknen bei 110—120° abgegeben werden.

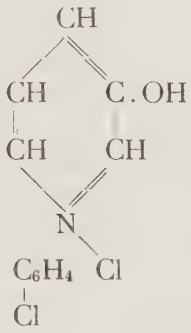
Gewichtsverlust: I. 4,65, II. 4,27%. Ber. für $2H_2O$: 4,57%.

I. 0,1906 g Sbst.: 0,0494 g Pt.
0,1882 g Sbst.: CO_2 0,2422, H_2O 0,0477.
0,2022 g Sbst.: 7,7 ccm N, 18°, 720 mm.
II. 0,1721 g Sbst.: 0,0445 g Pt.

$(C_{11}H_{10}ONCl)_2PtCl_4$.

Ber.: C 35,12 H 2,68 N 3,73 Pt 25,83%
Gef.: C 35,10 H 2,83 N 4,16 Pt 25,92; 25,86%

p-Chlorphenyl-β-oxypyridiniumchlorid.



Dieses Salz, durch Kochen von α-Oxyglutakonaldehyddiparachloranilidchlorhydrat mit Salzsäure dargestellt (siehe Seite 21), kristallisiert in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 221°. Als Salz ist es in wässeriger Lösung gespalten in die Jonen Cl und $C_{11}H_9ONCl$–, demzufolge die Hälfte seines Chlors durch Silbernitrat gefällt wird und somit glatt durch Titration ermittelt werden kann.

0,2853 g Sbst.: (im Vakuum bei 60° getrocknet) 0,3385 g ClAg (Carius).
0,2259 Sbst.: (in verdünnter salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$) 0,1321 g AgCl.
0,1561 g Sbst.: 8,8 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{11}H_9ONCl_2$. Ber.: Cl 29,29 (jonisierbares Cl 14,64) N 5,80%
Gef.: Cl 29,33 (jonisierbares Cl 14,64) N 6,15%

Das Chlorplatinat des p-Chlorphenyl-β-oxypyridiniumchlorids kristallisiert aus viel heifsem Wasser in orangegelben Nadeln, welche im Exsikkator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen getrocknet werden. Schmelzpunkt 217° (zers.)

0,2250 g Sbst.: 0,2674 g CO_2, 0,0531 g H_2O.
0,2473 g Sbst.: 0,0590 g Pt.

$(C_{11}H_9ONCl_2)_2PtCl_4$. Ber.: C 32,18 H 2,21 Pt 23,74%
Gef.: C 32,41 H 2,63 Pt 23,86%

Nitromalonaldehydnatrium und Acetophenon.

$$NO_2.C(=HOH(Na))-CH=CH-CO.C_6H_5$$

Natriumsalz des 1-Phenyl-4-Nitropentadiens-(-2,4-)on(-1-)ol(-5-).

1 g des nach Hill (Am. 24, I) dargestellten Natriumnitromalonaldehyds wurde in 5 ccm Wasser suspendiert und eine Lösung von 0,79 Acetophenon in 4 ccm Sprit zugegeben, worauf fast klare Lösung eintrat. Nun werden 0,7 ccm 30prozentige Natronlauge zugegeben, worauf sich die Flüssigkeit gelb färbt und nach und nach einen rotgelben Körper in solcher Menge ausscheidet, dafs am anderen Tage alles fest ist. Nun wird das Ganze etwa einen Tag in offener Schale der Luft ausgesetzt, wodurch die überschüssige NaOH in Karbonat verwandelt wird. Nun läfst man die Flüssigkeit abdunsten, trocknet im Exsiccator vollständig und entzieht dem Rückstand das Natriumsalz des Kondensationsproduktes mit kaltem Alkohol. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterbleibt es in reiner Form in Gestalt roter Kristalle.

0,1700 g Sbst. gaben 0,0539 g Na_2SO_4.

$C_{11}H_8O_4NNa$. Ber.: Na 9,54%.
Gef.: Na 10,27%.

Anilid des 1-Phenyl-4-Nitropentadiens(2,4)on(-1-)ol(-5-)

$$NO_2.CH(NHC_6H_5)-CH=CH.CO.C_6H_5.$$

1 Mol. (0,24 g) des eben beschriebenen Natriumsalzes wird mit 3 Mol. Anilinchlorhydrat, das in etwas Wasser gelöst ist, versetzt. Nach etwa 20 Minuten hatte sich das Anilid in Form eines schwach gelb gefärbten Pulvers abgeschieden. Es kristallisiert aus Essigäther oder Benzol in gelben bei 182° schmelzenden Nädelchen. Ein Dianilid wurde nicht erhalten.

0,1678 g Sbst. gaben 15 ccm N (15° 715 mm).

$C_{17}H_{14}N_2O_3$. Ber.: N 9,53%.
Gef.: N 9,70%.

II. Ungesättigte 1,5-Dicarbonylverbindungen.

Oxalylchlorkrotonsäureester.

$C_2H_5OOC.COH{=}CH_2{-}CH{=}CCl{-}COOC_2H_5$.

Chlor(-2-)hexadien(-24-)on(-5-)disäurediäthylester(1,6).

Der Oxalchlorkrotonsäureester wurde nach der von Lapworth zur Darstellung des Oxalkrotonsäureesters (Soc. 79, 1276) angewandten Methode dargestellt.

In einem mit Kühler versehenen Kolben werden unter Feuchtigkeitsausschlufs 1,2 g Natriumdraht mit 10 ccm trockenen Äthers überschichtet und 2,4 g absoluten Alkohols zugegeben, um das Na in Äthylat zu verwandeln. Nach Aufhören der eintretenden Reaktion werden 8 g Oxaläther zugegeben. Nachdem nunmehr völlige Lösung eingetreten war, wurden 7,5 g α-Chlorkrotonsäureester hinzugefügt. Sofort nahm die Flüssigkeit eine rotgelbe Farbe an und schied nach und nach das Kondensationsprodukt in Form seines rotgelben Natriumsalzes aus. Nach einiger Zeit wird dieses abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Der freie Ester entsteht aus seinem Natriumsalz, in dem man dieses in Wasser suspendiert und, eventuell unter gelindem Erwärmen mit Essigsäure, zerlegt. Man erhält so farblose Kristalle, die, aus verdünntem Sprit oder aus Ligroin umkristallisiert, bei 104° (scharf) schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Der Ester existiert, wie der analoge Oxalkrotonsäureester, in der Enolform, denn er besitzt den Charakter einer Säure, ist mit Alkali filtrierbar, gibt ein allerdings schlecht kristallisierendes Kupfersalz und gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig-braune Färbung. Aus verdünnten Alkalikarbonatlösungen wird Kohlensäure ausgetrieben, und wenn dieselben konzentrierbar sind, scheidet sich das gelbrote Alkalisalz des Esters aus. Mit Diazobenzol entsteht ein rotes, unbeständiges Kuppelungsprodukt.

0,1894 g Sbst.: 0,3328 g CO_2, 0,0932 g H_2O,
0,1974 g Sbst.: 0,1172 g AgCl (Carius).
0,1744 g verbrauchten 6,9 ccm $\frac{N}{10}$kon [Ber.: 7,01 ccm $\frac{kon}{10}$].

$C_{10}H_{13}O_5Cl$. Ber.: C 48,37 H 5,32 Cl 14,79%.
Gef.: C 47,92 H 5,46 Cl 14,29%.

Anmerkung. Zur Darstellung des Chlorkrotonsäureesters verfuhr ich nach der von E. Fischer (Ber. 28, 3252) empfohlenen Esterifizierungsmethode.

15 g Chlorkrotonsäure wurden unter Feuchtigkeitsausschluſs in 45 g absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung mit 3 g konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden am Rückflußkühler gekocht, sodann alles in Eiswasser gegossen und der in Form eines braunen Öles ausgeschiedene Ester in Äther aufgenommen. Die abgehobene ätherische Lösung wurde mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet (über Chlorkalium), das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wird fraktioniert. Unter gewöhnlichem Druck gingen bei 170—172° 10 g des reinen Esters über. Ausbeute ca. 60% der Theorie.

α-Chlorpropenyl-Phenylketon.

$CH_3 . CH : CCl . CO . C_6H_5$

3-Chlor(-2-)Buten(-4-)on(-4-)phenyl.

Unter Feuchtigkeitsausschluſs ließ ich auf ein in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindliches Gemisch von 1 Mol. 40 g Aluminiumchlorid und 40 g trockenen Schwefelkohlenstoff ein Gemenge von 1 Mol. 35 g α-Chlorkrotonsäurechlorid (Larnow, Ann. 164, 102) und 1 Mol. 20 g Benzol durch einen Tropftrichter langsam zufließen. Die Reaktion, welche durch Erwärmen des Kolbens mit leuchtender Flamme eingeleitet wurde, ging geraume Zeit von selbst weiter. Zum Schluſs erhitzt man auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Salzsäuregasentwicklung. Nun gießt man das Ganze in Eiswasser, nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf, wäscht die abgehobene ätherische Lösung erst mit Sodalösung dann mit Wasser und trocknete die Lösung mittels Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt das Keton in Form eines Öles, welches alsbald in Form großer farbloser rhombischer Platten erstarrt. Ausbeute 27 g 64% der Theorie. Zur Reinigung kann es der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen werden. Siedepunkt: 175° bei 50 mm. Es genügt jedoch zur Reindarstellung, das Keton aus heißem Methylalkohol oder Ligroin umzukristallisieren. Schmelzpunkt 71°.

0,3428 g Sbst.: 0,8235 g CO_2, 0,1582 g H_2O,
0,1496 g Sbst.: 0,3632 g CO_2, — —
0,1557 g Sbst.: 0,1254 AgCl (Carius),
$C_{10}H_9ClO$. Ber.: C 66,48 H 4,98 Cl 19,66%.
Gef.: C 65,51 66,34 H 5,13 Cl 19,92%.

2,4-Diphenyl-butanon(-4-) (1-Benzoyl-2-Phenylpropan)

$$CH_3—CH(C_6H_5)—CH_2—CO\,.\,C_6H_5.$$

Zu einem mit Kühler versehenen Kolben mischte ich 1 Mol. 19 g Aluminiumchlorid mit 2 Mol. 22 g trockenen Benzols und liefs zu diesem Gemisch 1 Mol. 15 g Krotonsäurechlorid unter Feuchtigkeitsabschlufs zufliefsen. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung, welche zeitweise durch Erwärmen unterstützt wurde, gofs ich alles in Eiswasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, hob ab, wusch die ätherische Lösung mit Soda und Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte den Äther ab, und rektifizierte das zurückbleibende Öl bei vermindertem Druck. Bei 15 mm Druck ging zwischen 194 und 208° die Hauptsache über, nämlich ca. 8 g eines farblosen Öles, welches in der Vorlage alsbald zu farblosen Kristallen erstarrte, welche nach dem Umkristallisieren aus Sprit oder Ligroin den Schmelzpunkt 70° zeigten.

0,1313 g Sbst.: 0,0857 g H_2O, 0,4118 g CO_2.

$C_{16}H_{16}O$. Ber.: C 85,7 H 7,1%.
Gef.: C 85,5 H 7,2%.

Der Körper ist sonach mit dem Beilstein III, 234 beschriebenen 1-Benzoyl-2-phenylpropan identisch.

γ-Oxalyl-α-Chlorkrotonsäurephenylketon

$$C_2H_5OCO\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,CCl\,.\,CO\,.\,C_6H_5.$$

6-Phenyl-5-Chlorhexen(-4-)dion(-2,6-)säure(-1-)äthylester.

0,75 g Natriumdraht werden in einen Kolben unter Feuchtigkeitsausschlufs in 50 ccm Äther suspendiert und 1,5 g absoluter Alkohol zugegeben, um das Natrium in Äthylat überzuführen. Nachdem dies geschehen, werden 4 g Oxaläther zugegeben, worauf bald klare Lösung eintritt, nach der 1 g α-Chlorpropenylphenylketon hinzugefügt werden. Binnen kurzem hat sich das Na-Salz des Kondensationsproduktes in gelbroten Nadeln ausgeschieden. Der Kolbeninhalt wird, nachdem man einige Zeit hat stehen lassen, in wenig Eiswasser gegossen, die ätherische Schicht abgehoben, während die wässerige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert wird, wodurch das freie Kondensationsprodukt in farblosen Kristallen ausgeschieden wird. Sie wurden in Äther wiederum aufgenommen. Die abgehobene ätherische

Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Ester hinterbleibt in farblosen Nadeln, welche (aus Sprit oder Ligroin) den Schmelzpunkt 126° zeigen. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung, mit Kupferacetat ein in Äther schwer lösliches Kupfersalz. Auf Grund dieser Tatsachen dürfte auch diesem Ester die Enolform zukommen:

$$C_2H_5OCO \cdot C_2(OH) : CH \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

6-Phenyl-5-Chlorhexandien(-2,4-)on(-6-)ol(-1-)säuremethylester.

0,1534 g Sbst.: 0,0762 g AgCl.
0,1770 g Sbst.: 0,0780 g H_2O, 0,3888 g CO_2.

$C_{14}H_{13}O_4Cl$. Ber.: C 59,88 H 4,67 Cl 12,62%.
Gef.: C 59,90 H 4,89 Cl 12,30%.

Verseifung des Esters zur Säure.

1,2 g Ester wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 2 ccm 20prozentiger Kalilauge eingetragen, wobei sich das gelbe Kaliumsalz des Esters abschied, das erst auf Zusatz von zwei weiteren Kubikzentimetern H_2O in Lösung geht. Nach Verlauf von etwa einer halben Stunde, wenn eine Probe der Lösung auf Zusatz von Essigsäure keinen Niederschlag von unverändertem Ester mehr abscheidet, wird mit Salzsäure angesäuert und die in Form eines schwach gelblichen Niederschlages ausgeschiedene Säure durch Absaugen von der Lauge getrennt und mit Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus ca. 50prozentigem Alkohol wird die Säure in schwach gelblichen, verfilzten Nädelchen erhalten, welche unter Zersetzung bei 175° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol und Wasser.

Die Säure ist aufzufassen als

$$C_6H_5CO \cdot CCl : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH.$$

[6-Phenyl-Chlor-5-hexen(-4-)dion(-2,6-)säure(-1)].

0,1550 g Sbst.: 0,0850 g AgCl.

$C_{12}H_9O_4Cl$. Ber.: Cl 14,04%.
Gef.: Cl 13,53%.

5-Methyl-3-Phenylpyrazol.

0,2 g α-Chlorkrotonsäurphenylketon (Schmp. 71°) wurden in etwas Alkohol gelöst und die berechnete Menge, 0,12 g, einer 50prozentigen Hydrazinhydratlösung zugegeben. Sofort fiel unter Erwärmung ein weifser Körper aus, der aus Wasser in dicken farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 122° kristallisiert. Der Körper ist identisch mit dem von Sjollema (Ann. 279, 248) beschriebenen 3-Methyl-5-Pyrazol, dessen Schmelzpunkt bei 128° liegen soll. Wie dieses liefert er durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut ätherische Lösung das gleiche bei 205° schmelzende Chlorhydrat. Diese Identität läfst sich nach L. Knorrs Theorie der „fliefsenden Bindungen" erklären (279, 188).

Analyse: 0,0857 g Sbst. gaben 13,8 ccm N (17° 717 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber.: N 17,72%.
Gef.: N 17,61%.

Anmerkung. Im Anschluſs an den eben beschriebenen Versuch studierte ich das Verhalten von Monobrombenzalacetophenon gegen Hydrazinhydrat. Hiebei entsteht glatt 3,5-Diphenylpyrazol. Auf Grund dieses Verhaltens kann jedoch nicht entschieden werden, ob sich das Halogen im Monobrombenzalacetophenon in α-Stellung (wie Kohler, Am. J. 33, 35; C. 1905 I, 523, meint) oder in β-Stellung (was Wislicenus, Ann. 308, 254, anzunehmen scheint) befindet.

Das 3,5-Diphenylpyrazol bildet sich sofort, wenn zu 2,87 g Monobrombenzalacetophenon (1 Mol.) 1 g 50proz. Hydrazinhydratlösung (1 Mol.) gegeben werden. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 199°. Es ist bereits von Wislicenus (loc. cit.) beschrieben worden.

0,1909 g Sbst.: 21,3 ccm N (14°, 720 mm).

$C_{15}H_{15}N_2$. Ber.: N 12,73%. Gef.: N 12,42%.

Tribenzoyl(-1,3,3-)phenyl(-2-)propen(-1)

$$C_6H_5 . CO . CH{=}C(C_6H_5){-}CH\begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

0,04 g Natriumdraht wurden in etwas Alkohol gelöst und die Lösung zu einer absolut alkoholischen Lösung von 0,4 g Dibenzoylmethan gegossen. Endlich gibt man zu den vereinigten Lösungen 0,4 g Benzoylphenylacetylen in etwas absolutem Alkohol gelöst. Sofort tritt eine intensiv rote Farbe auf und die Lösung beginnt bald rote Kristalle auszuscheiden, die nach einigen Stunden vollkommen ausgeschieden sind. Nachdem man die Lösung 1—2 Tage unter Feuchtig-

keitsabschlufs hat stehen lassen, saugt man die roten Kristalle, welche das Natriumsalz des Additionsproduktes sind, ab, zerlege sie, indem man sie in der Reibschale mit verdünnter Schwefelsäure übergiefst und fest mit dem Pistill verreibt, bis von roten Kristallen nichts mehr zu sehen ist, sondern nur mehr gelbliche Kristalle vorhanden sind, und versetzt die saure Flüssigkeit mit Äther. Hiedurch wird unangegriffenes Dibenzoylmethan gelöst, während das Additionsprodukt ungelöst bleibt und abgesaugt werden kann. Das Filtrat zeigt grünliche Fluoreszenz. Tribenzoylphenylpropen kristallisiert aus Sprit in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 124°. Unlöslich in Wasser und Äther. Löslich in Benzol, Ligroin und Aceton. Schwerer in Alkohol und Eisessig.

Gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung schmutzigrote Färbung, jedoch mit Kupferacetat kein Kupfersalz.

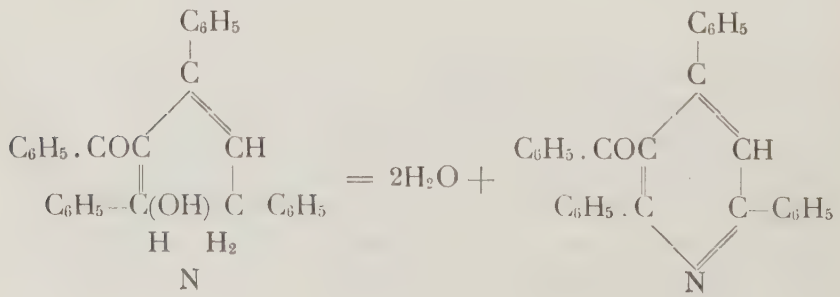
Analyse:

0,1037 g Sbst.: 0,3164 CO_2, 0,0480 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O_3$. Ber.: C 83,70 H 5,12%.
Gef.: C 83,36 H 5,14%.

Tribenzoylphenylpropen wird beim Kochen mit methylalkoholischem Kali, mit welch letzteren es sofort ein intensiv rotes Kaliumsalz bildet, nicht verändert, hingegen wird es unter Abspaltung von Benzoesäure zerstört, wenn man es mit verdünnter Salzsäure oder mit methylalkoholischem Kali im Rohr zwei Stunden auf 140° erhitzt.

Durch Schmelzen mit einer reichlichen Menge festen Ammonacetats und ca. 10 Minuten andauerndes Kochen mit der Schmelze wird es in 2-4-6-Triphenyl-5-Benzoylpyridin übergeführt.



2-4-6-Triphenyl-5-Benzoyl-Pyridin.

0,5 g 1-3-3-Tribenzoyl-2-Phenylpropen werden mit einem grofsen Überschufs (3 g) festen Ammoniumacetats verschmolzen und die Schmelze 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich 0,4 g eines bald fest werdenden farblosen Öles abscheiden. Man filtriert und kristallisiert aus Alkohol um. Schmp. 169°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

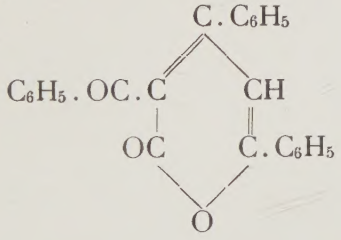
0,1019 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0,3285 g CO_2, 0,0532 g H_2O
0,1264 g Sbst.: 3,9 ccm N (15° 722 mm).

$C_{30}H_{21}NO$. Ber.: C 87,6 H 5,12 N 3,40%.
Gef.: C 87,9 H 5,30 N 3,45%.

Diphenyl-($\alpha'\gamma$)-Benzoyl-(β)-α-Pyron.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von ½ Mol. 0,5 g Natrium plus (1 Mol.) 1 g Benzoylessigester eine ebensolche von 1 g Benzoylphenylacetylen, so wird die Lösung rot und scheidet sehr bald rote Krystalle ab, die jedoch nach und nach (zwei Tage) von selbst farblos werden. Sie werden abgesaugt und aus Sprit umkristallisiert. Schmp. 175°.

Löslich in Eisessig, Aceton und Benzol. Schwer löslich in Alkohol und Äther.



Analyse:

0,1337 g Sbst. (bei 110° getr.): 0,0588 g H_2O, 0,3990 g CO_2.

$C_{24}H_{16}O_3$. Ber.: C 81,8 H 4,54%.
Gef.: C 81,39 H 4,65%.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Beck, Sohn des † Fabrikbesitzers Peter Beck, bin geboren am 14. Mai 1880 zu München. Ich absolvierte dortselbst im Juli 1899 das humanistische Gymnasium, studierte W.-S. 1899, S.-S. 1901 in München, dann W.-S. 1901/02 in Jena Chemie, hierauf widmete ich mich teils in Nürnberg, teils in Cöln der kaufmännischen Tätigkeit, und studierte dann im S.-S. 1903 in Erlangen Nationalökonomie. Im W.-S. 1903 wandte ich mich in München wiederum dem Studium der Chemie zu, welches ich im S.-S 1907 dortselbst zum Abschluſs brachte.